

Structure Cristalline d'un Dipeptide: *tert*-Butyloxycarbonyl-glycyl-L-alanine

PAR M. GADRET ET J. M. LEGER

Laboratoire de Chimie Analytique ERA n° 626, CNRS, Université de Bordeaux II, Faculté de Pharmacie,
91 rue Leyteire, 33000 Bordeaux, France

ET A. CARPY

Laboratoire de Cristallographie associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération,
33405 Talence, France

(Reçu le 7 juillet 1976, accepté le 21 septembre 1976)

The crystal structure of *tert*-butyloxycarbonyl-glycyl-L-alanine is reported; it crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1$; the parameters are $a = 5.15$ (9), $b = 20.93$ (2), $c = 7.62$ (1) Å, $\beta = 128.55^\circ$ and $Z = 2$. The structure conformation is characterized by its V shape, a branch of the V containing the peptide unit $C_\alpha H - CO - NH - C_\alpha H$.

Le *tert*-butyloxycarbonyl-glycyl-L-alanine (*tert*-BOC-GLY-ALA) a été synthétisé par Dang (Service de Biophysique du Professeur G. Milhaud, Faculté de Médecine Saint Antoine, Paris) dans le but d'être fixé sur un alcaloïde pour en augmenter la solubilité.

Partie expérimentale

Le *tert*-BOC-GLY-ALA de formule $(CH_3)_3C-O-CO-NH-CH_2-CO-NH-CH-CH_3-COOH$ (Fig. 1) a été cristallisé sous forme de prismes à partir d'une solution saturée dans un mélange éthanol-éther.

Des diagrammes de Bragg et de Weissenberg ont permis de déterminer le groupe de symétrie ainsi que les valeurs approchées des paramètres cristallins qui ont été précisées lors des mesures sur diffractomètre automatique (rayonnement Cu $K\alpha$).

Détermination de la structure

Les données radiocristallographiques sont rassemblées dans le Tableau 1.

Les intensités de 1277 réflexions indépendantes ont été collectées et corrigées par le facteur de Lorentz-polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée par suite de la petite taille du cristal utilisé.

La structure a été déterminée par la méthode de la multirésolution avec le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970). $120 E > 1,4$ ont permis de générer les phases par utilisation de deux symboles. La solution retenue avait pour figure de mérite ABSFOM = 1,10; $\psi_0 = 67$; RESID = 20,25.

Des sections de Fourier en E effectuées à partir des phases retenues ont mis en évidence les $\frac{2}{3}$ des atomes de la molécule. Un premier calcul de F_c donnait alors

Tableau 1. *Données radiocristallographiques*

Système	Monoclinique
Groupe spatial	$P2_1$
Paramètres	$a = 5,15$ (9) Å $b = 20,93$ (2) $c = 7,62$ (1) $\beta = 128,55^\circ$
Z	2
Statistique de Wilson	$B_M = 3,75$ Å ² $K = 0,244$

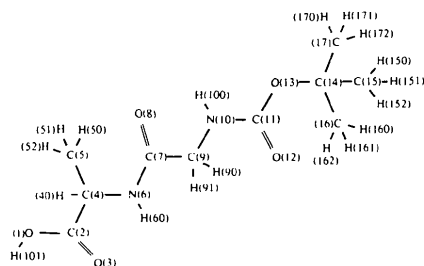


Fig. 1. Numérotation atomique.

Tableau 2. *Affinement de la structure*

Affinement avec agitation thermique isotrope sur les atomes O, N, C; après quatre cycles $R = 0,140$
 Affinement avec agitation thermique anisotrope sur les atomes O, N, C; après quatre cycles $R = 0,070$
 Localisation des atomes d'hydrogène par fonction différence de Cochran
 Affinement avec agitation thermique anisotrope sur les atomes O, N, C et isotrope sur les hydrogènes; après trois cycles, $R = 0,047$

un facteur $R = 0,45$. De nouvelles sections de Fourier ont permis de préciser le reste de la molécule et ont conduit à un facteur $R = 0,32$.

L'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés a été conduit de la façon décrite dans le Tableau 2, avec le schéma de pondération suivant: $w = 1$, si $|F_o| < P$, $w = (P^2/F_o)$, si $|F_o| > P$, où $P = \sqrt{(F_o^2 \max/10)}$.

La valeur finale du facteur d'échelle $K = 0,240$ est très proche de celle fournie par la statistique de Wilson $K = 0,244$.

Résultats

Le Tableau 3 comporte les coordonnées atomiques ainsi que les coefficients d'agitation thermique.* Les distances et les angles interatomiques sont rassemblés dans les Tableaux 4 et 5.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32176: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Description de la structure

La projection de la structure sur le plan (100) est donnée à la Fig. 2. La structure est caractérisée par sa forme en V accusée dont la base est occupée par l'atome de carbone C(9). Chaque branche du V est constituée par un plan moyen d'atomes (Tableaux 6 et 7): le plan moyen 1 contient les atomes C(9)—N(10)—C(11)—O(12)—O(13)—C(14) et C(15); le plan moyen 2

Tableau 4. Distances interatomiques (Å)

O(1)—C(2)	1,297 (04)	N(6)—H(60)	0,909 (62)
C(2)—O(3)	1,193 (06)	C(9)—H(90)	1,009 (54)
C(2)—C(4)	1,521 (05)	C(9)—H(91)	0,927 (53)
C(4)—C(5)	1,528 (05)	N(10)—H(100)	0,969 (63)
C(4)—N(6)	1,454 (04)	O(1)—H(101)	0,826 (55)
N(6)—C(7)	1,326 (05)	C(15)—H(150)	0,923 (51)
C(7)—O(8)	1,241 (05)	C(15)—H(151)	0,971 (54)
C(7)—C(9)	1,538 (05)	C(15)—H(152)	1,017 (63)
C(9)—N(10)	1,454 (04)	C(16)—H(160)	0,935 (50)
N(10)—C(11)	1,347 (05)	C(16)—H(161)	0,962 (52)
C(11)—O(12)	1,219 (05)	C(16)—H(162)	1,047 (57)
C(11)—O(13)	1,332 (04)	C(17)—H(170)	1,036 (60)
O(13)—C(14)	1,488 (05)	C(17)—H(171)	0,975 (56)
C(14)—C(15)	1,514 (07)	C(17)—H(172)	1,032 (57)
C(14)—C(16)	1,517 (06)	C(5)—H(50)	0,967 (53)
C(14)—C(17)	1,513 (06)	C(5)—H(51)	1,000 (58)
C(4)—H(40)	0,981 (46)	C(5)—H(52)	1,011 (51)

Tableau 3. Paramètres atomiques

Les valeurs de x , y et z et les β_j sont multipliées par 10^4 .

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
O(1)	-2188 (8)	-4185 (2)	6212 (4)	1297 (25)	32 (1)	296 (8)	150 (7)	-1008 (25)	-57 (4)
C(2)	-944 (8)	-4585 (2)	4566 (5)	770 (21)	20 (1)	254 (9)	-7 (6)	-691 (24)	12 (4)
O(3)	337 (13)	-5078 (2)	4424 (6)	2588 (52)	30 (1)	514 (13)	238 (11)	-2053 (50)	-75 (6)
C(4)	-1142 (8)	-4354 (1)	2760 (5)	645 (19)	20 (1)	250 (9)	21 (6)	-596 (23)	2 (4)
C(5)	837 (9)	3738 (2)	1690 (6)	906 (25)	19 (1)	282 (11)	7 (7)	-656 (29)	18 (5)
N(6)	71 (7)	-4875 (1)	1162 (4)	807 (18)	18 (1)	269 (8)	24 (5)	-747 (22)	-10 (4)
C(7)	-410 (7)	-4918 (2)	-352 (5)	592 (17)	21 (1)	214 (8)	5 (6)	-539 (20)	14 (4)
O(8)	-1688 (7)	-4480 (1)	-676 (4)	1060 (20)	27 (1)	307 (8)	106 (6)	-953 (22)	-37 (4)
C(9)	680 (8)	-5549 (2)	-1669 (6)	799 (20)	19 (1)	267 (9)	-5 (7)	-697 (24)	5 (4)
N(10)	-857 (6)	-6102 (1)	-201 (5)	677 (16)	21 (1)	338 (9)	-22 (5)	-768 (21)	24 (4)
C(11)	457 (7)	-6378 (1)	682 (5)	480 (15)	18 (1)	231 (8)	-1 (5)	-468 (19)	1 (4)
O(12)	3022 (5)	-6198 (1)	285 (4)	529 (11)	22 (0)	305 (7)	-14 (4)	-568 (16)	22 (3)
O(13)	-1437 (5)	-6862 (1)	2010 (4)	640 (14)	24 (1)	396 (9)	-54 (5)	-797 (20)	69 (4)
C(14)	-565 (8)	-7235 (2)	3239 (6)	613 (18)	22 (1)	338 (11)	-12 (6)	-688 (25)	40 (5)
C(15)	-3420 (11)	-7702 (3)	4567 (10)	888 (29)	38 (1)	600 (20)	-136 (10)	-1045 (43)	169 (9)
C(16)	2634 (10)	-7595 (2)	1555 (8)	928 (26)	22 (1)	404 (13)	60 (7)	-888 (33)	-19 (5)
C(17)	-385 (10)	-6805 (2)	4758 (7)	871 (26)	30 (1)	296 (11)	47 (9)	-649 (29)	-7 (6)

	x	y	z	B	x	y	z	B	
H(40)	-3474 (80)	-4254 (17)	3507 (57)	3,4	H(150)	-5330 (110)	-7478 (23)	5639 (73)	6,3
H(50)	3180 (88)	-3778 (20)	943 (67)	4,7	H(151)	-2970 (110)	-8017 (23)	5280 (72)	5,8
H(51)	-20 (130)	-3383 (27)	2810 (100)	8,7	H(152)	-3700 (120)	-7953 (25)	3553 (86)	7,6
H(52)	741 (99)	-3590 (22)	469 (71)	5,9	H(160)	3172 (97)	-7889 (21)	2216 (68)	5,4
H(60)	1090 (120)	-5174 (25)	1405 (82)	6,5	H(161)	4500 (110)	-7306 (22)	673 (73)	6,1
H(90)	3174 (98)	-5576 (26)	-2660 (61)	6,1	H(162)	2530 (120)	-7830 (26)	396 (79)	6,2
H(91)	0 (89)	-5534 (21)	-2544 (71)	5,1	H(170)	-2740 (120)	-6632 (25)	6034 (81)	7,0
H(100)	-2940 (110)	-6225 (23)	147 (72)	5,6	H(171)	1140 (120)	-6446 (25)	3940 (82)	6,7
H(101)	-2470 (120)	-4311 (25)	7348 (81)	7,2	H(172)	50 (100)	-7062 (25)	5422 (72)	6,2

Tableau 5. Angles interatomiques (°)

O(1)—C(2)—O(3)	123,9 (1)	C(15)—C(14)—C(17)	111,7 (1)	H(151)—C(15)—H(152)	105,6 (7)
O(1)—C(2)—C(4)	113,4 (1)	C(16)—C(14)—C(17)	112,9 (1)	C(14)—C(16)—H(160)	113,8 (4)
O(3)—C(2)—C(4)	122,5 (1)	C(2)—C(4)—H(40)	106,9 (3)	C(14)—C(16)—H(161)	112,0 (5)
C(2)—C(4)—C(5)	110,6 (1)	C(5)—C(4)—H(40)	107,4 (3)	C(14)—C(16)—H(162)	110,4 (5)
C(2)—C(4)—N(6)	106,4 (1)	N(6)—C(4)—H(40)	112,2 (3)	H(160)—C(16)—H(161)	106,7 (6)
C(5)—C(4)—N(6)	112,9 (1)	C(4)—N(6)—H(60)	110,3 (5)	H(160)—C(16)—H(162)	109,6 (6)
C(4)—N(6)—C(7)	124,2 (1)	C(7)—N(6)—H(60)	125,3 (5)	H(161)—C(16)—H(162)	103,4 (6)
N(6)—C(7)—O(8)	122,2 (1)	C(7)—C(9)—H(90)	108,2 (4)	C(14)—C(17)—H(170)	109,7 (5)
N(6)—C(7)—C(9)	115,7 (1)	C(7)—C(9)—H(91)	106,8 (4)	C(14)—C(17)—H(171)	112,4 (5)
O(8)—C(7)—C(9)	121,9 (1)	N(10)—C(9)—H(90)	111,2 (4)	C(14)—C(17)—H(172)	108,8 (4)
C(7)—C(9)—N(10)	112,2 (1)	N(10)—C(9)—H(91)	108,1 (4)	H(170)—C(17)—H(171)	109,6 (7)
C(9)—N(10)—C(11)	121,5 (1)	H(90)—C(9)—H(91)	109,9 (6)	H(170)—C(17)—H(172)	109,7 (6)
N(10)—C(11)—O(12)	123,3 (1)	C(9)—N(10)—H(100)	113,6 (4)	H(171)—C(17)—H(172)	106,3 (6)
O(12)—C(11)—O(13)	126,3 (1)	C(11)—N(10)—H(100)	124,6 (4)	C(4)—C(5)—H(50)	114,4 (4)
N(10)—C(11)—O(13)	110,2 (1)	C(2)—O(1)—H(101)	117,8 (6)	C(4)—C(5)—H(51)	112,2 (6)
C(11)—O(13)—C(14)	120,7 (1)	C(14)—C(15)—H(150)	108,6 (5)	C(4)—C(5)—H(52)	110,5 (4)
O(13)—C(14)—C(16)	108,9 (1)	C(14)—C(15)—H(151)	109,9 (4)	H(50)—C(5)—H(51)	107,1 (7)
O(13)—C(14)—C(15)	102,1 (1)	C(14)—C(15)—H(152)	111,4 (5)	H(50)—C(5)—H(52)	104,2 (6)
O(13)—C(14)—C(17)	110,9 (1)	H(150)—C(15)—H(151)	110,1 (6)	H(51)—C(5)—H(52)	107,7 (7)
C(16)—C(14)—C(15)	109,6 (1)	H(150)—C(15)—H(152)	110,9 (7)		

Tableau 6. Plan moyen 1

$$(-0,0399)X + (0,6295)Y + (0,7760)Z = 8,1008$$

Atomes définissant le plan	
C(9)	-0,03 Å
N(10)	0,01
C(11)	0,00
O(12)	0,00

Autres atomes

O(1)	-5,38 Å
C(2)	-4,10
O(3)	-3,36
C(4)	-3,61
C(5)	-3,90

O(13)	0,01 Å
C(14)	-0,01
C(15)	-0,04

N(6)	-2,19 Å
C(7)	-1,47
O(8)	-1,93
C(16)	1,27
C(17)	-1,25

Tableau 7. Plan moyen 2

$$(0,6250)X + (0,4079)Y + (-0,6656)Z = 4,3075$$

Atomes définissant le plan			
C(9)	0,04 Å	C(4)	0,05 Å
C(7)	-0,01	O(8)	-0,00
N(6)	-0,05		

Autres atomes

O(1)	0,59 Å	O(12)	0,03 Å
C(2)	0,36	O(13)	2,21
O(3)	0,36	C(14)	2,37
C(5)	-1,21	C(15)	3,82
N(10)	1,15	C(16)	1,48
C(11)	1,05	C(17)	2,10

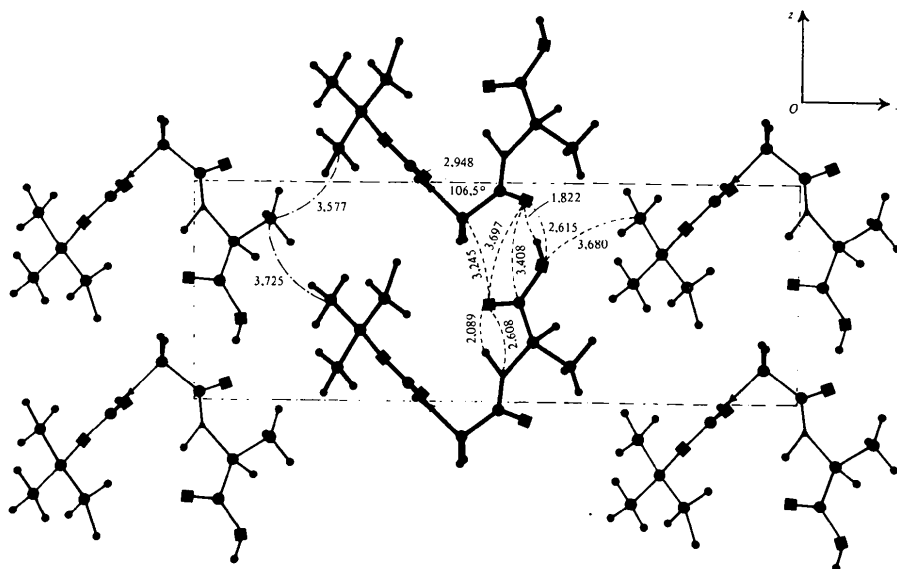
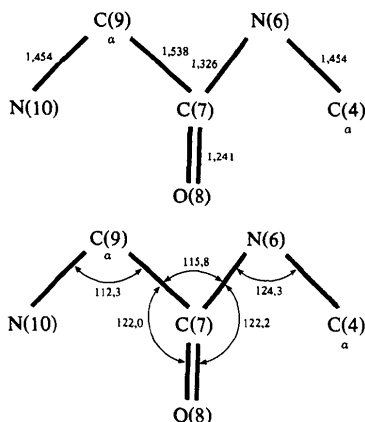


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan (100).

contient les atomes C(9)—O(8)—C(7)—N(6) et C(4) c'est à dire le groupe peptidique C_αH—CO—NH—C_αH pour lequel les valeurs moyennes des longueurs (Å) et angles (°) de liaisons sont les suivantes:



Il est à noter que l'oxygène O(12) appartient également au plan 2.

L'angle dièdre des deux plans moyens est égal à 106,5°. Le groupe carboxylique terminal C_αH—

Tableau 8. *Cohésion cristalline*

Code de symétrie

(i)	$x,$	$y,$	$z;$	(iv)	$\bar{x},$	$\frac{1}{2} + y,$	\bar{z}
(ii)	$x,$	$y,$	$1 - z;$	(v)	$\bar{x},$	$-\frac{1}{2} + y,$	\bar{z}
(iii)	$1 + x,$	$y,$	$z;$	(vi)	$1 + x,$	$y,$	$1 - z$

Liaisons hydrogène (Å)

O(8 ⁱ)—O(1 ⁱⁱ)	2,615 (5)
O(8 ⁱ)—H(101 ⁱⁱ)	1,82 (6)
N(10 ⁱ)—O(12 ⁱⁱⁱ)	2,948 (4)
O(12 ⁱⁱⁱ)—H(100 ⁱ)	2,02 (6)

Principaux contacts de van der Waals (Å)

O(1 ⁱ)—C(7 ⁱⁱ)	3,612 (5)	O(13 ⁱ)—C(17 ⁱⁱⁱ)	3,696 (6)
C(2 ⁱ)—O(8 ⁱⁱ)	3,408 (5)	C(5 ⁱ)—C(16 ^{iv})	3,577 (7)
O(3 ⁱ)—O(8 ⁱⁱ)	3,427 (6)	O(1 ⁱ)—C(16 ^v)	3,680 (6)
O(3 ⁱ)—C(9 ⁱⁱ)	3,245 (6)	O(1 ⁱ)—C(5 ^{vi})	3,540 (6)
O(8 ⁱ)—C(5 ⁱⁱⁱ)	3,445 (5)	O(1 ⁱ)—N(6 ^{vi})	3,672 (5)
O(8 ⁱ)—O(3 ⁱⁱⁱ)	3,697 (6)	O(1 ⁱ)—C(7 ^{vi})	3,655 (5)
O(8 ⁱ)—N(6 ⁱⁱⁱ)	3,647 (4)	O(12 ⁱ)—C(17 ^{vi})	3,616 (6)
O(12 ⁱ)—C(9 ⁱⁱⁱ)	3,512 (5)	C(15 ⁱⁱ)—C(5 ^{iv})	3,725 (7)
O(13 ⁱ)—C(16 ⁱⁱⁱ)	3,627 (6)		

Distances relatives au chélate (Å)

O(3 ⁱ)—N(6 ⁱ)	2,608 (6)	O(3 ⁱ)—N(60 ⁱ)	2,09 (6)
---------------------------------------	-----------	--	----------

Tableau 9. *Angles conformationnels* (°)

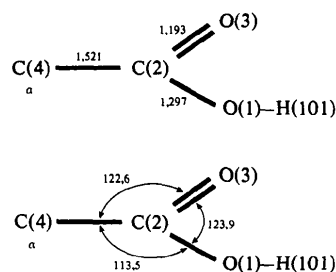
Glycine

[C(11)—N(10)—C(9)—C(7)]	$\varphi_1 = -85,4$
[N(10)—C(9)—C(7)—N(6)]	$\psi_1 = +55,4$
[C(9)—C(7)—N(6)—C(4)]	$\omega_1 = -7,7$

Alanine

[C(7)—N(6)—C(4)—C(2)]	$\varphi_2 = +16,2$
[N(6)—C(4)—C(2)—O(3)]	$\psi_2 = +7,2$

COOH a pour valeurs moyennes des longueurs et angles de liaisons:



Interactions moléculaires

La principale action intra-moléculaire est due à la chélation entre l'oxygène O(3) et l'azote N(6) [l'angle O(3)—H(60)—N(6) vaut 113,4°; Tableau 8].

Les actions inter-moléculaires sont assurées par deux types de liaisons. (i) Deux liaisons hydrogène: O(8ⁱ)—O(1ⁱⁱ) dans laquelle on trouve l'hydrogène H(101ⁱⁱ) [l'angle O(8ⁱ)—H(101ⁱⁱ)—O(1ⁱⁱ) est égal à 156,6°]; N(10ⁱ)—O(12ⁱⁱⁱ) à laquelle participe l'hydrogène H(100ⁱ) [l'angle N(10ⁱ)—H(100ⁱ)—O(12ⁱⁱⁱ) est égal à 161,1°]. (ii) Des liaisons de van der Waals dont les principales ont été rassemblées dans le Tableau 8.

Dans le Tableau 9 sont rassemblées les valeurs des angles conformationnels d'après les conventions IUPAC—IUB Commission on Biochemical Nomenclature (1970).

Discussion

Le phénomène classique de délocalisation du doublet π des liaisons C(7)—O(8) et C(11)—O(12) a été observé. Il s'en suit un raccourcissement des liaisons N(6)—C(7) = 1,326 Å [alors que N(6)—C(4) = 1,454 Å] et N(10)—C(11) = 1,347 Å [alors que N(10)—C(9) = 1,454 Å].

N(6)—C(4) = 1,326 Å qui correspond à l'alanine, a une valeur tout à fait comparable à la valeur moyenne N—C, 1,325 Å, trouvée dans le L-alanyl-L-alanyl-L-alanine (Fawcett, Camerman & Camerman, 1975); elle est donc sensiblement plus courte que les valeurs trouvées pour le di-L-alanine: 1,344 Å (Fletterick, Tsai & Hughes, 1971) et le di-L-alanine.HCl: 1,35 Å (Tokuma, Ashida & Kakudo, 1969).

N(10)—C(11) = 1,347 Å qui correspond à la glycine est par contre plus élevée que les valeurs rapportées pour l' α -glycyl-glycine: 1,26 Å (Freeman, Paul & Sabine, 1970) et pour le glycyl-glycine. HCl.H₂O: 1,330 Å (Koetzle, Hamilton & Parthasarathy, 1972).

Il est à remarquer enfin la forme en V du *tert*-butyloxy-carbonyl-glycyl-L-alanine qui est inhabituelle pour un dipeptide.

Références

- FAWCETT, J. K., CAMERMAN, N. & CAMERMAN, A. (1975). *Acta Cryst.* B31, 658–665.
- FLETTERICK, R. J., TSAI, C.-C. & HUGHES, R. E. (1971). *J. Phys. Chem.* 75, 918–922.
- FREEMAN, H. C., PAUL, I. C. & SABINE, T. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 925–932.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274–285.
- IUPAC–IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1970). *Biochemistry*, 9, 3471–3479.
- KOETZLE, T. F., HAMILTON, W. C. & PARTHASARATHY, R. (1972). *Acta Cryst.* B28, 2083–2090.
- TOKUMA, Y., ASHIDA, T. & KAKUDO, M. (1969). *Acta Cryst.* B25, 1367–1373.

Acta Cryst. (1977). B33, 1071–1075

The Crystal Structure of Synthetic Copper Sodium Silicate: $\text{CuNa}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$

By KATSUYUKI KAWAMURA AND AKIRA KAWAHARA

Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Okayama University, Tsushima, Okayama-700, Japan

(Received 16 July 1976; accepted 14 September 1976)

The crystal structure of synthetic copper sodium silicate, $\text{CuNa}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, $P\bar{1}$, $a = 10.613(5)$, $b = 7.850(4)$, $c = 6.944(3)$ Å, $\alpha = 118.20(3)$, $\beta = 116.53(3)$, $\gamma = 93.65(3)^\circ$, $Z = 2$, has been determined from three-dimensional counter-measured intensities by the symbolic addition method, and refined by full-matrix least-squares methods to $R = 0.042$ for 1741 observed reflexions with anisotropic temperature factors. It is isostructural with litidionite ($\text{CuNaKSi}_4\text{O}_{10}$) and fenaksite ($\text{FeNaKSi}_4\text{O}_{10}$), and consists of Si–O pipe-like channels, $(\text{Si}_8\text{O}_{20})^{8-}$, which are linked by the Cu and one of the two independent Na atoms. The pipe itself contains the other Na atom. The Cu atoms have four nearest O neighbours in the form of a square and one additional O atom. The Na atoms, both inside and outside the pipes, have seven nearest O neighbours which form irregular polyhedra. Because of the difference in ionic sizes of Na and K, the average Cu–O and Na–O distances in $\text{CuNa}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ are shorter than those in litidionite, and the difference between the average bridging and non-bridging Si–O distances is greater. This material shows characteristic twinning, which is not observed in synthetic litidionite. The frequent occurrence of twins, in comparison with litidionite, is considered to be due to the increased flexibility of the Si–O pipes caused by the replacement of K by Na in the pipes.

Introduction

Studies on the crystal structure of copper silicates are important from the viewpoint of the coordination behaviour of divalent copper ions intercalated in Si–O tetrahedra. Since, however, the natural specimens are polycrystalline and very small, the synthesis of single crystals is of substantial importance. When Kawamura, Kawahara & Henmi (1976) first succeeded in synthesizing plancheite and shattuckite, they obtained two new phases of anhydrous copper sodium silicate. These new phases have been found neither as natural minerals nor as synthetic products. The structure of the one of the phases, phase 1 ($\text{Cu}_3\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$), was reported as a chain silicate (Kawamura & Kawahara, 1976).

The present paper reports the crystal structure of the second of the two new phases, phase 2 ($\text{CuNa}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$), which has been obtained by hydrothermal syntheses.

Throughout the investigation, calculations were carried out at the Computer Centres of Okayama University and the University of Tokyo.

Experimental

The conditions in the hydrothermal runs and the results are shown in Table 1. The composition of phase 2 is determined as $\text{CuNa}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ from chemical analyses (Kawamura *et al.*, 1976). Crystals thus obtained have a greenish pale-blue colour and are elongated or platy, about 0.01–1 mm in size. In addition, plancheite and shattuckite were synthesized at 350–400°C and litidionite ($\text{CuNaKSi}_4\text{O}_{10}$) was synthesized under approximately the same conditions as for phase 2, KNaCO_3 being used instead of Na_2CO_3 .

The lattice dimensions and systematic absences were estimated from precession photographs. Three-dimensional intensity data were obtained from a fragment of the specimen, 0.01 × 0.02 × 0.04 mm, on an automated four-circle diffractometer with the 2θ – ω scan technique, Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.70926$ Å) and a graphite monochromator. 2218 intensities were collected up to $2\theta = 56^\circ$; of these, 1741 with $I > 3\sigma$ above background were classified as observed. The measured intensities were converted to structure factors